

特許公報 (B 2)

平1-46862

⑪ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑫ 公告 平成1年(1989)10月11日

G 03 C 1/72
C 08 G 73/06
G 03 F 7/08
H 01 L 21/302

3 2 1
1 0 3

7267-2H
8830-4J
8223-5F

発明の数 2 (全8頁)

⑬ 発明の名称 熱安定性ポジチブレジスト及びこのポジチブレジストを使用する熱安定性レリーフ構造体の製造方法

⑭ 特 願 昭55-106310

⑮ 公 開 昭56-27140

⑯ 出 願 昭55(1980)8月1日

⑰ 昭56(1981)3月16日

優先権主張 ⑱ 1979年8月1日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P2931297.8

㉑ 発 明 者 ヘルムート・アーネ ドイツ連邦共和国レツテンバツハ・ハイデシュトラッセ6

㉒ 発 明 者 エバーハルト・キュー ドイツ連邦共和国ヘムホーフエン・ベルクシュトラッセ32
ン

㉓ 発 明 者 ローラント・ルブナー ドイツ連邦共和国レツテンバツハ・ブーヒエンリング15

㉔ 出 願 人 シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国ベルリン及ミュンヘン (番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 富村 潔

審 査 官 鐘 尾 宏 紀

㉖ 参 考 文 献 特開 昭54-60918 (J P, A) 特開 昭52-13315 (J P, A)

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 高い熱安定性のポリマーの前駆物質及び感光性ジアゾキノンベースとする熱安定性のポジチブレジストにおいて、このポジチブレジストがポリオキサゾールのオリゴマー及び／又はポリマー前駆物質を、芳香族及び／又は複素環式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロリド又は一エステルとからの重縮合生成物の形で含むことを特徴とする熱安定性ポジチブレジスト。

2 ポリマー前駆物質が3,3'-ジヒドロキシベンジジン及びイソフタル酸ジクロリドから成る縮合生成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジチブレジスト。

3 ポリマー前駆物質が3,3'-ジヒドロキシ-

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及びテレフタル酸ジクロリドから成る縮合生成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジチブレジスト。

4 ジアゾキノンがβ,β'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス-ナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エ

ステルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のポジチブレジスト。

5 ジアゾキノンがN-デヒドロアビエチル-6-ジアゾ-5(6)-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のポジチブレジスト。

6 ポリマー前駆物質対ジアゾキノンの重量比が1:20~20:1であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載のポジチブレジスト。

7 ポリオキサゾールのオリゴマー及び／又はポリマー前駆物質を芳香族及び／又は複素環式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロリド又は一エステルとからの重縮合生成物の形で含む、前記の前駆物質及び感光性ジアゾキノンベースとする熱安定性のポジチブレジストを層又は箔の形で基材に設け、活性線でマスクを通して露光するか又は光、電子又はイオンビームを導くことによつて照射し、露光又は照射された層又は箔

部分を溶解又は除去し、その際得られたレリーフ構造体を熱処理することを特徴とする熱安定性レリーフ構造体の製造方法。

8 ポジチブレジストを有機溶剤に溶かして基材に配設することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の方法。

9 溶剤としてN-メチルピロリドンを使用することを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

10 ガラス、金属、プラスチック又は半導電性の材料から成る基材を使用することを特徴とする特許請求の範囲第7項ないし第9項のいずれか1項に記載の方法。

11 レリーフ構造体を200℃以上の温度に加熱することを特徴とする特許請求の範囲第7項ないし第10項のいずれか1項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は高い熱安定性のポリマーの前駆物質及び感光性ジアゾキノンベースとする熱安定性のポジチブレジスト、及びこの種のポジチブレジストから熱安定性のレリーフ構造体を製造する方法に関する。

熱安定性又は高い熱安定性のフォトレジストは特に半導体の組織化及びドーピングの最新処理法に、すなわちプラズマ腐食又は反応性イオン腐食のような乾式腐食処理にまたイオン注入処理に必要とされる。この場合レジスト材料並びに相応するレリーフ構造体は高い温度で分解してはならず、レリーフ構造体の寸法に例えば軟化又はひずみによる偏差が生じていけない。

ノボラックをベースとするこの種の従来のポジチブレジストは高められた熱要求に対して部分的に適應するにすぎない。すなわちこのレジストは限られた熱形状安定性を有するにすぎない。その結果処理精度は阻害され、縁コントラスト、超微細構造化、高い腐食比及びドーピング比のようなこの処理法の利点がマイナスに作用する。

熱安定性のネガチブレジストは例えば米国特許明細書第3957512号、同第4045223号、同第4088489号及びRe.30186号から公知である。このネガチブとして作用するフォトレジストは高い熱安定性のレリーフ構造体を製造するのに極めて適したものであるが、ネガチブレジストに固有の欠点が存在する。ネガチブレジストに比していわゆ

るポジチブレジストは特に高い分解能、短い露光時間、水-アルカリ性現像剤の使用可能性（これは生態学的にまた経済的に有意義である）及び酸素の存在が露光時間に影響を及ぼさないという事実によって特徴づけられる。

感光性o-キノンジアジド(o-ジアゾキノン)又はo-ナフトキノンジアジド(o-ジアゾナフトキノン)及びポリアミドカルボン酸を、芳香族二無水物と芳香族ジアミン化合物とからの重縮合生成物の形で包含する熱安定性のポジチブレジストは米国特許第4093461号明細書から公知である。この場合上記明細書においてポリアミツク酸として示されているポリアミドカルボン酸はポリマー前駆物質、すなわちポリイミドの(ポリマー)前駆物質である。

ところで公知のポジチブレジスト組成物は一定の限度内で貯蔵可能であるにすぎない。それというのもジアゾキノン酸の存在で極めて限られた貯蔵安定性を有するにすぎないからである。更にそのフォトレジストのアルカリ腐食液に対する安定性も不十分である。またフォトレジストの露光された部分と露光されなかつた部分との溶解度差は極めて僅かである。

本発明の目的は、熱安定性であると同時に貯蔵可能で良好に処理することのできる前記形式のポリマー前駆物質を含有するポジチブレジストを得ることにある。

この目的は本発明によれば、ポジチブレジストがポリオキサゾールのオリゴマー及び/又はポリマー前駆物質を、芳香族及び/又は複素環式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロリド又は一エステルとからの重縮合生成物の形で含むことによって達成される。

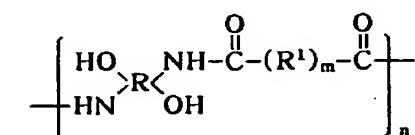
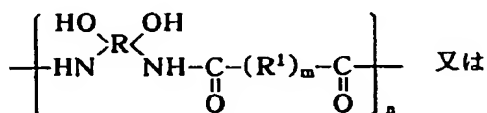
本発明によるポジチブレジストは550℃までの温度で安定である。従つてこのレジストは最近の乾式腐食法及びイオン注入法で設定される高度な要求に適應する。更にこのポジチブレジストはアルカリ性の湿式腐食法に使用することができる。またこのものはレジスト液の形でまた乾燥レジストとして、すなわち支持材料の使用下に例えば箔の形で使用することもできる。これらのレジストは特にマイクロエレクトロニクスの分野(超微細構造化されたパターンの製造)で使用するのに適している。

5

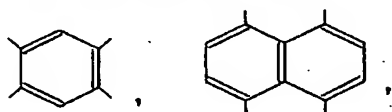
6

本発明によるポジチブレジストに、ポジチブレジストで常用の添加剤例えば安定剤、染料又は増感剤及び接着助剤を加えることもできる。

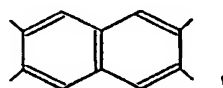
本発明によるポジチブレジストに含まれるポリオキサゾールの前駆物質はポリアミドアルコール、特にポリアミドフェノールである。これらの前駆物質は次の構造を有するものが有利である。



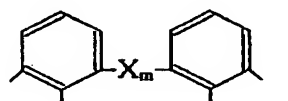
式中nは2～約100の数であり、mは0又は1である。基Rは次のものを表すことができる。



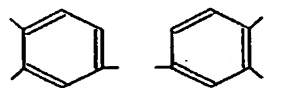
*



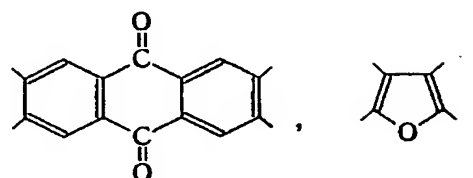
5



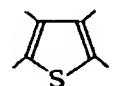
10



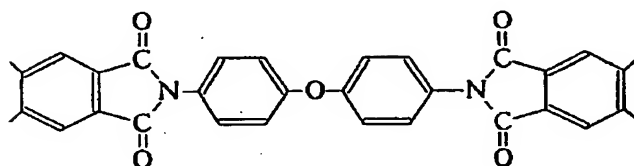
15



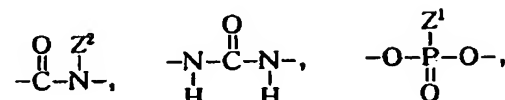
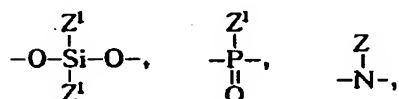
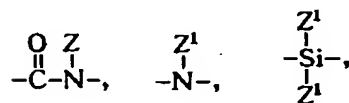
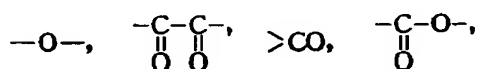
20



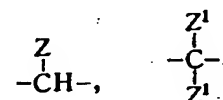
*



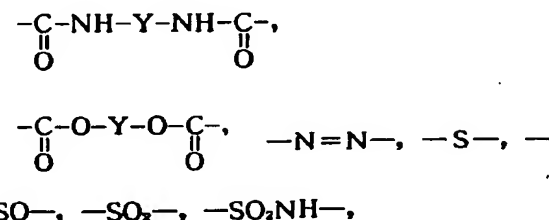
この場合mは0又は1であり、Xは次のものを表す。



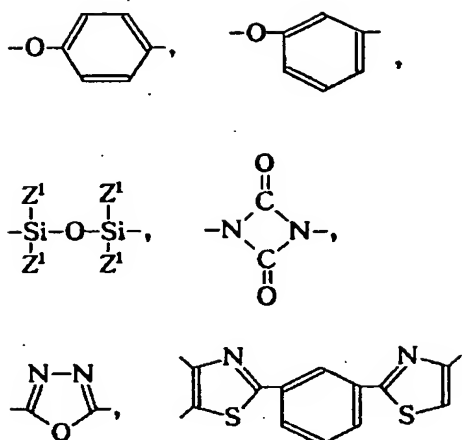
35



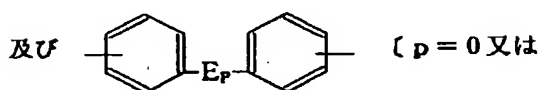
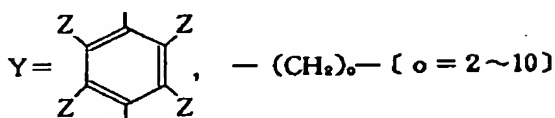
40



7



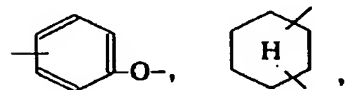
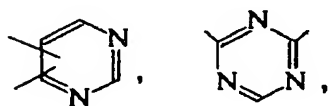
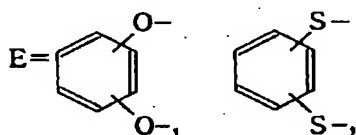
他の基は次の通りである。



1)

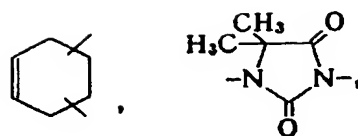
$Z = \text{H}$ 又は炭素原子数 1～6 のアルキル、 $Z^1 =$ 炭素原子数 1～10 のアルキル、又はアリール。

$Z^2 =$ アリール又はヘテロアリール。

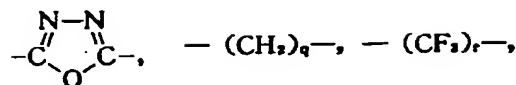


8

5



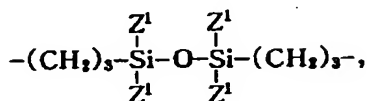
10



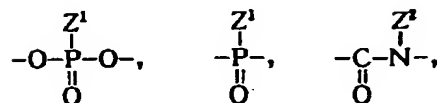
15



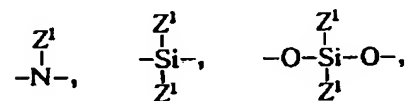
20



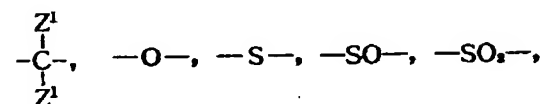
25



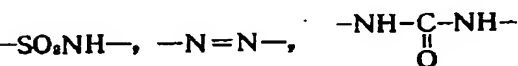
30



35



40



この場合 $q = 2 \sim 14$ 、及び $r = 2 \sim 18$ であり、 Z^1 及び Z^2 は前記のものを表す。

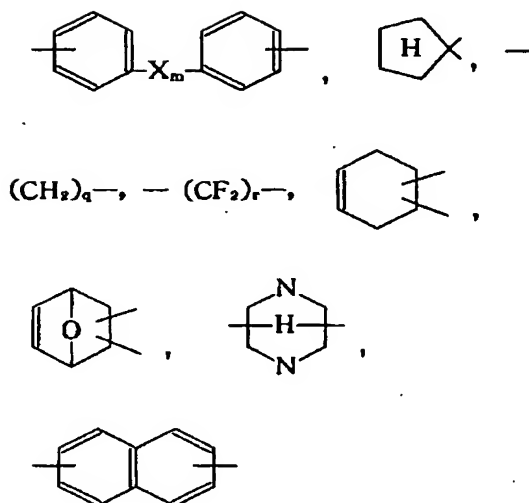
基 R^1 は次のものを表すが、この場合 H 原子は Cl 又は Br によって置換されていてもよい。

45



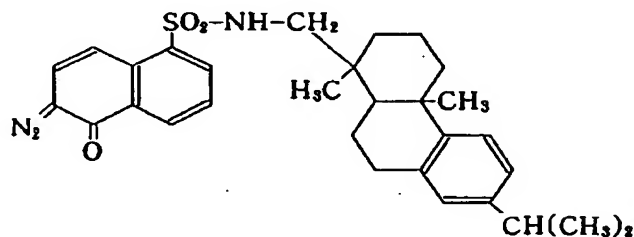
9

10



この場合 $m=0$ 又は 1 , $q=2\sim 14$, $r=2\sim 18$ である。X は前記のものを表す。

オリゴマー又はポリマーのポリオキサゾール前駆物質は、すでに記載したように、芳香族又は複素環式のヒドロキシル基含有ジアミン、及びジカルボン酸クロリド又は一エステルから製造される。有利には芳香族ジアミン及び芳香族ジカルボン酸誘導体を使用するが、この場合フェノール系 OH 基を有するジアミンが優れている (ジアミノジフェノール)。特に適当なジアミノジフェノールは、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン及び 3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニル*



及び β , β -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)- α -プロパンのビス-ナフトキノ- (1, 2)-

*エーテルであり、特に適当なカルボン酸誘導体はイソフタル酸ジクロリド及びテレフタル酸ジクロリドである。

ポリオキサゾール前駆物質は熱処理によつて極めて簡単に高い熱安定性のポリオキサゾールに変えることができる。ポリオキサゾールは空気及び窒素中で約 550°C までの温度で安定であり、溶剤、酸及び特に苛性アルカリ溶液に対して優れた化学抵抗性を有する。

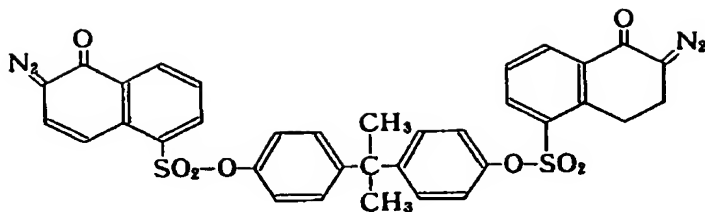
10 感光性ジアゾキノ- (o-キノ-及び o-ナフトキノ)ジアジド) は例えば米国特許明細書第 2767092 号、第 2772972 号、第 2797213 号、第 3046118 号、第 3106465 号、第 3148983 号及び第 3669658 号から公知である (これに関しては更に 15 W.S.De Forest 著、「Photoresist」, Mc Graw Hill Book Company 社版、New York 在、1975 年、第 48 頁～第 55 頁参照)。

本発明によるポジブレジストでは特に、水-アルカリ性溶液に不溶性、すなわち極めて疎水性でまた露光後水-アルカリ性現像剤に極めて顕著に溶解するジアゾキノ-を使用することが有利である。更にジアゾキノ-はオリゴマー又はポリマーポリオキサゾール前駆物質と良好な相容性を有するべきであり、特にレジスト組成物から晶出するものであつてはならない。上記特性を有する特に優れたジアゾキノ-には例えば次の化合物が属する。N-デヒドロアビエチル-6-ジアゾ-5 (8)-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミド

ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル

11

12



その他の化合物は例えば次のものである。N-デヒドロアビエチル-3-ジアゾ-4(3)-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミド、N-デヒドロアビエチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-4-ジアゾ-3(4)-オクソ-2-ナフタリンスルホンアミド及びN-デキストロピマリル-3-ジアゾ-4-オクソ-15-シクロヘキサジェン-1-スルホンアミド。

熱安定性レリーフ構造体を製造するには、本発明によるポジチブレジストを層又は箔の形で基板に設け、活性線でマスクを通して露光するか又は光、電子又はイオンビームを導くことによつて照射する。引続き露光又は照射された層又は箔部分を溶解又は除去し、次いでその際得られたレリーフ構造体を熱処理する。

フォトレジストは有利には有機溶剤に溶かして基材に設けることができる。このレジスト溶液を製造するためジアゾキノン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド又は同様の溶剤（固体物質として又は前記溶剤の一つに溶けた溶液として）中のオリゴマー又はポリマー前駆物質の溶液と混合させることができる。溶剤としてはN-メチルピロリドンを使用することが有利である。オリゴマー並びにプレポリマー対ジアゾキノンの重量比は一般に1:20~20:1、有利には1:10~10:1である。

レジスト溶液の濃度は、公知被覆法例えば遠心塗布法、浸漬法、噴霧法、ブラシ掛け法又はローラ塗布法により0.01 μ mから数百 μ mまでの層厚が得られるように調整することができる。例えば遠心塗布法の場合、均一かつ良好な表面品質を得るには毎分300~10000回転で1~100秒間実施することが好ましい。特にガラス、金属、プラスチック又は半導電性材料から成る基材に設けられたフォトレジスト層からは室温又は高めた温度で、有利には50~120℃の温度で溶剤を除去することができる。この場合真空中でも処理することができ

る。

放射線照射層又は箔部分と未照射部分との可溶性差を十分に大きくするには、本発明によるポジチブレジストの場合（500W高圧水銀灯を使用した際）使用したレジスト組成物及び層厚に応じて1~600秒の露光時間で十分である。

露光後、層又は箔の露光された部分を水-アルカリ性現像剤で溶解する。現像剤は強酸及び弱酸のアルカリ金属塩、例えば炭酸ナトリウム及び磷酸ナトリウムを含むことができるが、水酸化ナトリウム及び有機塩基例えばピペリジン及びトリエタノールアミン並びに表面活性物質を含んでいてもよい。一般に現像剤は有利な有機塩基約0.01~25%を含む。現像時間は経験的に認められ、室温で約5~190秒である。

本発明によるポジチブレジストを用いた場合、コントラストに富んだ像、すなわち熱処理により高い熱安定性で、酸及び特に苛性アルカリ液に対して極めて抵抗性のポリマーに変わるレリーフ構造体が得られる。一般に220~500℃の温度が選択されるが、有利なのは300~400℃の温度で熱処理することである。熱処理時間は一般に30分であり、この場合窒素並びに空気の下で着色は認められない。レリーフ構造体の縁鋭度及び寸法精度は熱処理により実際に影響を受けない。更にレリーフ構造体の良好な表面品質は熱処理に際して層厚が失なわれるにもかかわらず維持することができる。

本発明によるフォトレジストのアルカリ腐食に対する抵抗は特に顕著である。こうして金属基材にレリーフ構造体がもたらされるか又は、有利にはアルミニウムから成る金属支持箔を溶解させることにより、箔又は構造化箔を製造することができる。

本発明方法により製造されたレリーフ構造体は半導体構成素子上の不働態層、薄膜及び厚膜回路、多層回路上の耐ろう層、層回路の構成要素と

しての絶縁層、及び導電性及び／又は半導電性及び／又は絶縁性基材への微細化絶縁層を製造するため特にマイクロエレクトロニクスの分野でか又は一般に基材の微細構造化に使用することができる。

高い熱安定性のレリーフ構造体は湿式及び乾式腐食処理、無電流又は電気金属析出及び蒸着処理用のマスクとして、並びにイオン注入用のマスクとして、更に電気工学分野での絶縁層及び保護層として使用することができる。このレリーフ構造体は液晶ディスプレイにおける配向層として、また例えば蛍光スクリーン、特にX線イメージアンブリフアイヤにおける表面走査に有利に使用することができる。

次に本発明を実施例により詳述する。

例 1

個々の成分を混合することによつて次の組成のフォトレジスト溶液、すなわち 3, 3'-ジヒドロキシベンジジン及びイソフタル酸クロリドとから製造したポリベンゾキサゾール前駆物質 (『Polymer Letters』第 2 巻、1964 年、第 655 頁参照) 17 重量部、 β , β -ビスー(4-ヒドロキシフェニル)- α -プロパンのビス-ナフトキノーン (1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル 17 重量部及び N-メチルピロリドン 200 重量部を製造する。

この溶液を $0.8\mu\text{m}$ フィルタに通して濾過し、アルミニウム箔上に遠心塗布する。毎分 500 回転で $1.5\mu\text{m}$ の層厚が得られる。乾燥時間は真空中で 60°C の温度において 90 分である。次いで 500W の高圧水銀灯を用いて 5 秒間接触マスクを通して露光し、次いで 5% 磷酸ナトリウム溶液で 45 秒間噴霧現像する。約 $2\mu\text{m}$ の緑鮮鋭な構造体を得られ、これは空气中で温度 300°C において 30 分間熱処理した際にも変色しないか又は寸法精度に悪影響を受けることもない。熱処理後層高は $1.3\mu\text{m}$ に達し、 400°C で更に 30 分間熱処理した際 $0.8\mu\text{m}$ に降下するが、構造体そのものは変わらない。 350°C で 14 時間熱処理することによつてもレリーフ構造体の品質は阻害されない。基材へのレリーフ構造体の付着力は傑出している。

例 2

N-メチルピロリドン 80 容量部に溶けた例 1 によるポリベンゾキサゾール前駆物質 20 重量部及び

β , β -ビスー(4-ヒドロキシフェニル)- α -プロパンのビス-ナフトキノーン (1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル 8 重量部の溶液を濾過し、次いで毎分 2000 回転でヘキサメチル

ジシラザンで被覆されたアルミニウム箔上に遠心塗布する。真空中に 60°C で 2 時間乾燥した後、層厚は $13\mu\text{m}$ に達する。次いで 500W の高圧水銀灯を用いて接触マスクを通して 6 分間露光する。10% 磷酸ナトリウム水溶液を用いて 2 分間現像した後、構造鮮明なレリーフ像が得られる。

例 3

N-メチルピロリドン 20 容量部に溶けた例 1 に記載したポリマー前駆物質 2 重量部及び例 1 によるジアゾナフトキノーン 0.4 重量部の溶液を毎分 2000 回転でアルミニウム箔に遠心塗布する。真空中で乾燥した後 (60°C で 90 分間)、厚さ $1.5\mu\text{m}$ の層が得られる。500W の高圧水銀灯を用いて接触マスクを通して 10 秒間露光し、次いで 2.5% 磷酸ナトリウム溶液で現像 (15 秒間) した後、高度に溶解した ($\leq 2.5\mu\text{m}$) 緑鮮明なレリーフ構造体を得られる。

例 4

例 3 によるフォトレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザンで被覆されたシリコンウエハ上に厚さ $3.6\mu\text{m}$ のフィルムとして遠心塗布する。500W の高圧水銀灯を用いてテストマスクを通し 6 秒間露光し、2.5% 磷酸ナトリウム溶液で 15 秒間現像した後、構造鮮明なレリーフ構造体が溶解度 $2 \sim 2.5\mu\text{m}$ で得られる。 300°C で 1 時間熱処理した後、層厚は $2.5\mu\text{m}$ に降下し、更に 400°C で 30 分間加熱した後、 $2.2\mu\text{m}$ に下がる。レリーフ構造体の溶解性、付着力及び着色度は熱処理によつて影響されることはない。

例 5

列 2 に記載したレジスト溶液を毎分 1000 回転でアルミニウム上に厚さ $22\mu\text{m}$ のフィルム状に遠心塗布し、500W の高圧水銀灯で 25 分間像に応じて露光し、次いで 10% 磷酸ナトリウム溶液で 4 分間現像する。4 ~ 6 分後に構造化した箔を基材から除去することができる。

例 6

例 1 により製造したフォトレジスト溶液を毎分 500 回転でアルミニウム箔に厚さ $1.5\mu\text{m}$ のフィルム状に遠心塗布し、乾燥し、500W の高圧水銀灯を

15

用いて接触マスクを通して5秒間露光し、その後5%磷酸ナトリウム溶液で45秒間現像する。ポリベンゾキサゾールレリーフ構造体を有する例1に応じて熱処理したアルミニウム箔を室温で2分間5%水酸化ナトリウム溶液中に入れる。その際アルミニウム基板は腐食されるが、ポリベンゾキサゾールレリーフ構造体は表面品質及び付着力に悪影響を及ぼされることはない。

例 7

例6に記載したアルミニウム上のレリーフ構造体を、濃磷酸800容量部、濃硝酸50容量部、濃酢酸50容量部及び脱イオン化水100容量部から成る酸浴に2分間浸漬することにより、アルミニウムに深さ8 μ mの構造体が施される。

16

例 8

N-メチルピロリドン20容量部中の例1に記載したポリベンゾキサゾール前駆物質2重量部及びN-デヒドロアビエチルー6-ジアゾ-5(6)-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミド0.8重量部から成るポジチブレジスト溶液を毎分1000回転で、ヘキサメチルジシラザンで前処理したアルミニウム箔に遠心塗布し、その後真空中で60℃で1時間乾燥する。500Wの高圧水銀灯を用いてマスクを通し2秒間露光した後、2.5%の磷酸ナトリウム水溶液を用いて30秒間浸漬現像すると、緑鮮明なレリーフ構造体が得られる。溶解度は層厚1.6 μ mの場合、約1.8 μ mである。